

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 15 February 2001 (15.02.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/03857	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 00-016-PCT
<b>International filing date</b> (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 16 June 1999 (16.06.99)
<b>Applicant</b> TAKANA, Shuji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 04 January 2001 (04.01.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9/868141

Applicant's or agent's file reference 00-016-PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/03857	International filing date (day/month/year) 14 June 2000 (14.06.00)	Priority date (day/month/year) 16 June 1999 (16.06.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C11D 17/06, 3/04, 3/37, 11/02		
Applicant KAO CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 January 2001 (04.01.01)	Date of completion of this report 15 August 2001 (15.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03857

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP 00/03857

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: EP, 342043, A2 (The Proctor & Gamble Co.), 15 November 1989 (15.11.89) & JP, 2-64199, A

Document 2: JP, 8-27498, A (Kao Corp.), 30 January 1996 (30.01.96)

Document 3: JP, 4-275400, A (Rhône-Poulenc Chimie), 30 September 1992 (30.09.92)

Document 4: GB, 2097419, A (Colgate Palmolive Co.), 30 November 1982 (30.11.82) & JP, 57-159898, A

Document 5: JP, 52-110710, A (Colgate Palmolive Co.), 17 September 1977 (17.09.77)

Document 6: EP, 513824, A2 (Kao Corp.), 19 November 1992 (19.11.92) & JP, 5-209200, A

Documents 1 and 4 are cited in the international search report, Documents 2, 3, 5 and 6 are cited for the first time in this international preliminary examination report.

#### Claims 1-15

Documents 1-6 disclose particles for addition to detergents, which have the composition, mean particle size and bulk density specified in the present application, and Documents 1 and 2 disclose composite detergent particles obtained by dry mixing with detergent particles wherein

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



the particles for adding to the detergent have the mean particle size and bulk density specified in the present application, so that these are all technical features known within the art.

The solubility of the particles for addition to the detergent in the inventions in the present application is stipulated using a device, conditions and a formula decided independently by the applicant; however, Document 1 (see Claim 1) and Document 3 (see page 11, column 19, lines 3-21) cited in Document 2 (see page 4, column 6, lines 5-6) indicate that particles for adding to a detergent are preferable readily soluble, so that this is a technical feature known within the art and not a special feature.

Moreover, the inclusion in particles for adding to detergents of particles with pores (see Document 4, Claims 50 and 51, Document 5, page 4, lower right column, line 1 and page 11, Fig. 1 and 2, and Document 6, page 27, lines 33-36), particles obtained by spray drying, which are hollow so as to release foam (Document 5, page 4, lower left column, lines 19-20; inclusion of partially damaged particles is common knowledge in the art), particles containing a surfactant and water-soluble substance such as a water-soluble polymer, and particles with a bias in composition (see Documents 1, 4 and 5, and Document 6, Table 3, etc.) are all technically known within the art, and could be selected at the discretion of a person skilled in the art.

Therefore, Claims 1-15 do not involve an inventive step in the light of Documents 1-6.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/03857

## VI. Certain documents cited

## 1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP 2000-355698 A (Kao Corp.) [E.X]	26.12.00	15.06.99	

## 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

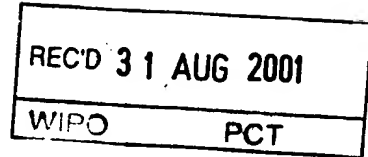
<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]



出願人又は代理人 の書類記号 00-016-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03857	国際出願日 (日.月.年) 14.06.00	優先日 (日.月.年) 16.10.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> . C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02		
出願人(氏名又は名称) 花王 株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
  - II ☐ 優先権
  - III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
  - IV ☐ 発明の単一性の欠如
  - V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
  - VI ☒ ある種の引用文献
  - VII ☐ 国際出願の不備
  - VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.01.01	国際予備審査報告を作成した日 15.08.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9155

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-15	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-15	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-15	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1. EP 342043 A2( THE PROCTER & GAMBLE CO. ) 15.11月.1989(15.11.89)  
& JP 2-64199 A

文献2. JP 8-27498 A(花王株式会社) 30.1月.1996(30.01.96)

文献3. JP 4-275400 A(ローヌ-プーラン・シミ) 30.9月.1992(30.09.92)

文献4. GB 2097419 A(コルゲート・パームリブ・カンパニー) 3.11月.1982(03.11.82)  
& JP 57-159898 A

文献5. JP 52-110710 A(コルゲート・パームリブ・カンパニー) 17.9月.1977(17.09.77)

文献6. EP 513824 A2(花王株式会社) 19.11月.1992(19.11.92) & JP 5-209200 A

上記文献1, 4は国際調査報告で引用した文献であり、文献2, 3, 5, 6は予備審査報告で新たに引用した文献である。

## &lt;請求の範囲1-15について&gt;

文献1-6には、本願発明で特定する如き組成や平均粒径、嵩密度を有する洗剤添加用粒子群が記載され、さらに、文献1-2には、その洗剤添加用粒子群を本願で特定する如き平均粒径や嵩密度を有する洗剤粒子群と乾式混合してなる複合洗剤粒子群が記載されており、いずれも当業者に周知の技術的事項である。

ここで、本願発明では洗剤添加用粒子群の溶解性を本願人が独自に設定する装置、条件、式による溶解率で規定しているが、洗剤添加用粒子群が好ましい易溶解性を有するものとするとも、文献1(請求項1等参照)や文献2(4頁6欄5行~6行参照)で引用する文献3(11頁19欄3行~21行等参照)にも記載されているように当業者に周知の技術的事項であり、格別なものとも認められない。

また、請求の範囲2-7、10-15に記載されている如き、洗剤添加用粒子群が、細孔を有するもの(文献4:請求項50, 51、文献5:第4頁右下欄1行・11頁FIG. 1, 2、文献6:27頁33~36行等参照)、噴霧乾燥による製造によって得られる気泡を放出するような中空部を有するもの(文献5:4頁左下欄19~20行;一部欠損粒子が含まれることは当業者の常識である)、成分として水溶性ポリマーなどの水溶性物質や界面活性剤を含有するもの、組成が偏在するもの(文献1, 4, 5、文献6:表3等参照)等を含有することは、いずれも当業者に周知の技術的事項であって、実施に際し当業者が適宜選択するところである。

したがって、請求の範囲1-15は文献1-6により進歩性を有しない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VI. ある種の引用文献

## 1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP 2000-355698 A (花王株式会社) [E, X]	26. 12. 00	15. 06. 99	

## 2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

E P



P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 00-016-PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/03857	国際出願日 (日.月.年) 14.06.00	優先日 (日.月.年) 16.06.99	
出願人(氏名又は名称) 花王株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	WO, 99/29830, A1 (KAO CORP) 17. JUN. 1999 (17. 06. 99) WHOLE DOCUMENT; ESPECILALLY CLAIMS, P. 15 LINE 7, EXAMPLES & EP, 969082, A1 & AU, 9915055, B	9-15
P, A	WO, 2000/23560, A1 (KAO CORP) 27. APR. 2000 (27. 04. 00) WHOLE DOCUMENT; ESPECIALLY CLAIMS, P. 19-20, P. 25 LINE 19 -P. 26 LINE 4, EXAMPLES & JP, 2000-186300, A	9-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保元浩

4V

8828

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 342043, A1 (PROCTER & GAMBLE CO) 15. NOV. 1989 (15. 11. 89) & JP, 2-64199, A & US, 5009804, A & CA, 1326623, A1	1-15
A	EP, 466485, A1 (UNILEVER NV) 15. JAN. 1992 (15. 01. 92) & JP, 4-339899, A & AU, 9180304, B & CA, 2046483, A1 & US, 5225100, A	1-15
A	GB, 2097419, A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. NOV. 1982 (03. 11. 82) & FR, 2500475, A1 & DE, 3206265, A1 & JP, 57-159898, A & CA, 1188953, A1	9-15
A	WO, 94/16052, A1 (UNILEVER NV) 21. JUL. 1994 (21. 07. 94) & AU, 9458142, B & EP, 678119, A1 & JP, 8-505177, A	9-15
A	EP, 168102, A1 (UNILEVER NV) 15. JAN. 1986 (15. 01. 86) & DE, 3424987, A1 & AU, 8544538, A1 & JP, 61-26698, A & US, 4639326, A & CA, 1236368, A1	9-15
A	JP, 55-48300, A (水澤化学工業株式会社) 5. APR. 1980 (05. 04. 80) (ファミリーなし)	9-15
A	WO, 92/06167, A1 (HENKEL KGAA) 16. APR. 1992 (16. 04. 92) & DE, 4031910, A1 & EP, 552193, A1 & JP, 6-501723, A	9-15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/77159 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C11D 17/06, 3/04, 3/37, 11/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03857

(22) 国際出願日: 2000 年 6 月 14 日 (14.06.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/170127 1999 年 6 月 16 日 (16.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 14 番 10 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高名周治 (TAKANA, Shuji) [JP/JP]. 山口 修 (YAMAGUCHI,

Shu) [JP/JP]. 西條宏之 (SAIJO, Hiroyuki) [JP/JP]. 山下博之 (YAMASHITA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 8 番 1 号 大手前 M2 ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PARTICLES FOR DETERGENT ADDITION

(54) 発明の名称: 洗剤添加用粒子群

(57) Abstract: Particles (a) for detergent addition which comprise 30 to 100 wt.% two or more kinds of water-soluble substances and have an average particle diameter of 150 to 600  $\mu$  m, a bulk density of 300 to 1,000 g/L, and a solubility as calculated with the equation (1) of 90% or higher; a particulate composite detergent which is obtained by dry-blending the particles (a) with detergent particles (b) having an average particle diameter of 150 to 600  $\mu$  m, a bulk density of 300 to 1,000 g/L, and a surfactant content of 10 to 50 wt.%; and a particulate detergent composition comprising 50 to 100% the particulate composite detergent. The particles for detergent addition are excellent in the ability to dissolve quickly. Hence, the detergent and detergent composition are excellent in distribution when water is injected into the dispenser of a drum washing machine, fully automatic washing machine, etc. Equation (1) Solubility (%) =  $[1-(T/S)] \times 100$  S: Amount of added particles for detergent addition (g) T: Dry amount of residue on sieve after stirring (g).

[続葉有]

WO 00/77159 A1



## (57) 要約:

本発明は、2種類以上の水溶性物質30～100重量%を含有する洗剤添加用粒子群であって、平均粒径150～600 $\mu$ m、嵩密度300～1000g/Lであり、且つ、式1で算出される該粒子群の溶解率が90%以上である洗剤添加用粒子群(a)と、平均粒径150～600 $\mu$ m、嵩密度300～1000g/Lであり、界面活性剤を10～50重量%含有する洗剤粒子群(b)を乾式混合してなる複合洗剤粒子群、並びに、該複合洗剤粒子群を50～100%含有してなる粒状洗剤組成物に関する。

本発明は、優れた高速溶解性を有しているためドラム式洗濯機・全自動洗濯機等のデispenserに注水した際の分配性に優れている。

式1

$$\text{溶解率(\%)} = [1 - (T/S)] \times 100$$

S : 洗剤添加用粒子群の投入量(g)

T : 攪拌後篩に供したときの篩上の残存物の乾燥重量(g)

## 明 細 書

## 洗剤添加用粒子群

## 技術分野

本発明は、洗剤添加用粒子群、複合洗剤粒子群及び粒状洗剤組成物に関する。

## 背景技術

近年、衣料用洗剤は、粒状洗剤組成物（コンパクト洗剤）が主流となっている。粒状洗剤組成物は、混合、造粒、圧縮、粉碎等の様々な技術を用いて製造され、使用時の簡便性や輸送コストの軽減等に大きなメリットをもたらしている。一方、粒状洗剤組成物は、低嵩密度の洗剤に比べて溶解性が劣る傾向にあり、特に集合状態で置かれた粒状洗剤組成物を注水によって洗濯槽に分配（流入）させるドラム式洗濯機及び全自動洗濯機等のディスペンサー（洗剤投入トレー）においては、粒状洗剤組成物の凝集体（ペースト）で残留するトラブルがしばしば発生するという問題がある。現在までに粒状洗剤組成物のディスペンサーからの分配性を改善するための検討が数多くなされている。例えば、特表平 7-50926 7号公報には、 $150\mu\text{m}$ 未満の粒子10重量%未満及び $1700\mu\text{m}$ より大きい粒子10重量%未満を有するベース粉末に、微粉又は粗粉の炭酸ナトリウムやクエン酸ナトリウム等を充填剤として添加した洗剤組成物が開示されている。これは、界面活性剤を含有する微粉を減じ、微粉又は粗粒の迅速溶解性非ゲル化粒子を後添加することによって嵩密度の増加とディスペンサーからの分配性を改善するものである。また、特開平 11-35998号公報には、重量50%径と粒子径 $125\mu\text{m}$ 未満の重量頻度及び粒子径 $1410\mu\text{m}$ 以下の重量頻度ならびに特定の粒子の粒子径の重量頻度の構成を特定の範囲に制限した粒状高密度洗剤が開示されている。これは、粒状洗剤組成物の分散性及び粒子溶解性の双方を粒度分布の制御によって改善しようとするものであり、ディスペンサーでの使用に適

していることが示されている。これらの技術によって、ディスペンサーからの分配性が向上し、ディスペンサーにペースト状の高密度洗剤組成物が残留するトラブルの発生頻度あるいは残留量が低減されるものの、注水時の水圧の低下、水温の低下、注水の方式やディスペンサーの形式等によってはディスペンサーへの残留が今尚懸念されることから、粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける更なる分配性の改善が望まれている。

### 発明の開示

本発明は、ドラム式洗濯機及び全自動洗濯機等のディスペンサーに注水した際の分配性に優れた粒状洗剤組成物、該粒状洗剤組成物に含有される複合洗剤粒子群並びに該複合洗剤粒子群に含有される洗剤添加用粒子群を提供することを目的とする。

これらの本発明の目的及び他の目的は、以下の記載から明らかにされるであろう。

本発明は、

〔１〕２種類以上の水溶性物質３０～１００重量％を含有し、更に界面活性剤１０重量％未満及び／又は水不溶性物質７０重量％以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が１５０～６００ $\mu$ mであり、嵩密度が３００～１０００g/Lであり、且つ５℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて６０秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き７４ $\mu$ m）に供した場合、式（１）で算出される該粒子群の溶解率が９０％以上である洗剤添加用粒子群（a）と、

平均粒径：１５０～６００ $\mu$ mであり、嵩密度が５００～１０００g/Lであり、界面活性剤を１０～５０重量％含有する洗剤粒子群（b）を乾式混合してなる複合洗剤粒子群、

攪拌条件：１Lの硬水（７１．２mg CaCO<sub>3</sub>/L、Ca/Mgのモル比７

／3) に該粒子群 1 g を投入し、1 L ビーカー (内径 105 mm) 内で攪拌子 (長さ 35 mm、直径 8 mm) にて攪拌、回転数 800 rpm

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤添加用粒子群の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量 (g) ;

〔2〕前記〔1〕記載の複合洗剤粒子群を 50～100 重量%含有してなる粒状洗剤組成物、

〔3〕2種類以上の水溶性物質 30～100 重量%を含有し、更に界面活性剤 10 重量%未満及び／又は水不溶性物質 70 重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が 150～600  $\mu\text{m}$  であり、嵩密度が 300～1000 g/L であり、かつ 5℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて 60 秒間攪拌して J I S Z 8801 規定の標準篩 (目開き 74  $\mu\text{m}$ ) に供した場合、前記式 (1) で算出される該粒子群の溶解率が 90%以上である洗剤添加用粒子群 (a) に関する。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、陥没孔を中心にして表面から見た洗剤添加用粒子の模式図である。S 1 は陥没孔の開口部を中心として測定される粒子の投影面積を示す。S 2 は開口部として測定される穴の投影面積を示す。

第 2 図は、第 1 図に破線で示した如く陥没孔を中心においた面に対して垂直に陥没粒子を切断した断面を側面から見た模式図である。X は陥没孔の開口面の接線を示す。Y は接線 X と平行する穴の底との接線を示す。d は接線 X と接線 Y との距離を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、界面活性剤を含まないかあるいは界面活性剤含有量の少ない特定の組成、特定の粉末物性及び特定の高い溶解速度を有する洗剤添加用粒子群（a）を調製し、より界面活性剤を多く含有する洗剤粒子群（b）に混合することによって得られる複合洗剤粒子群（a）＋（b）のディスペンサーにおける分配性が著しく向上することを見出し、該複合洗剤粒子群を粒状洗剤組成物中に特定量以上存在させることによって粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける残留トラブルを大幅に改善できるものである。

以下に本発明における用語の定義について述べる。

## 1. 用語の定義

洗剤添加用粒子とは界面活性剤を10重量%未満及びビルダー等を含有してもよい粒子であり、洗剤添加用粒子群はその集合体である。そして、洗剤粒子とは界面活性剤を10～50重量%含んでなる粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体である。そして、複合洗剤粒子群とは洗剤添加用粒子群と洗剤粒子群を乾式混合してなる集合体である。粒状洗剤組成物は、洗剤添加用粒子群及び洗剤粒子群とを乾式混合してなる複合洗剤粒子群を含んでなる粒状洗剤の完成品を意味し、所望によって別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する上述の洗剤添加用粒子群及び洗剤粒子群以外の粒子群を含有してなるものも包含される。

## 2. 洗剤添加用粒子群（a）

粒状洗剤組成物の成分として配合することによって、粒状洗剤組成物に優れたディスペンサー分配性を発現させる本発明の洗剤添加用粒子群は、界面活性剤を不含あるいは界面活性剤含有量が10重量%未満と極めて低いものであり、以下に述べる特徴を有するものである。



## 2-1. 洗剤添加用粒子群の高速溶解性

本発明は、ディスペンサーにおいて注水された際に粒状洗剤組成物が形成する連続的で高濃度な界面活性剤のペースト層を不連続化することによって該粒状洗剤組成物の分配性を高める方法として、特定の組成、特定の粉末物性を有する洗剤添加用粒子群を粒状洗剤組成物に混合すること、更に、該洗剤添加用粒子群が後述する高速溶解性を有することを特徴とするものである。

すなわち、粒状洗剤組成物に混合された該洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性によって、注水の際に形成される界面活性剤の高濃度なペースト層が迅速に不連続化されると共に該洗剤添加用粒子群が注水に高速に溶解する作用によってディスペンサーから粒状洗剤組成物を迅速かつ効率的に分配できる。尚、溶解速度の低い粒子群を洗剤粒子群に混合するとディスペンサーで注水された際に形成するペーストがかえって固くなり、ディスペンサーからの分配性を低下させる現象が見られることから洗剤添加用粒子群が高速溶解性を有することは極めて重要である。

洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性は、水中で個々の構成粒子に分散された場合に格段に高い溶解率を示すものとして確認することができる。本発明の洗剤添加用粒子群が有する高速溶解性は、後述に記載の方法で60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74  $\mu\text{m}$ ）に供した場合、式（1）で算出される溶解率が90%以上を示すものである。また、ディスペンサーからの分配性をより高める観点から、該溶解率は92%以上が好ましく、94%以上がより好ましく、96%以上がより好ましく、97%以上がより好ましく、98%がより好ましく、99%以上が最も好ましい。

高速溶解性の確認法について以下に詳述する。

5℃に冷却した71.2mg  $\text{CaCO}_3$  / Lに相当する1 Lの硬水（Ca / Mgのモル比7 / 3）を1 Lビーカー（内径105 mm、高さ150 mmの円筒型、例えば岩城硝子社製1 Lガラスビーカー）の中に満たし、5℃の水温をウォーターバスにて一定に保った状態で、攪拌子（長さ35 mm、直径8 mm、例えば

型式：ADVANTEC社製、テフロンSA（丸型細型）にて水深に対する渦巻きの深さが約1/3となる回転数（800rpm）で攪拌する。1.0000±0.0010gとなるように縮分・秤量した洗剤添加用粒子群を攪拌下の水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から60秒後にビーカー中の該粒子群分散液を、重量既知のJIS Z 8801に規定の目開き74μmの標準篩（直径100mm）で濾過し、篩上に残留した含水状態の該粒子群を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を10±2秒とする。回収した該粒子群の溶残物を105℃に加熱した電気乾燥機にて1時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した該粒子群の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、下記式（1）によって洗剤添加用粒子群の溶解率（%）を算出する。

$$\text{溶解率（\%）} = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S：洗剤添加用粒子群の投入重量（g）

T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量（g）

以下に洗剤添加用粒子群を高速溶解性とする方法について述べる。

## 2-1-1. 粒度分布制御による高速溶解性

洗剤添加用粒子群を水中で分散させた時に、高速溶解性を発現させる手段の一つとしては、洗剤添加用粒子群を構成する粒子群の径と溶解速度の関係を考慮して洗剤添加用粒子群の粒度分布を調整することが有効な手段である。つまり、該単位時間あたりの溶解率を粒子径の大小によって複数の段階に分級した洗剤添加用粒子群について測定し、溶解率に対する粒子径の依存性が高い場合には、篩いによって分級した洗剤添加用粒子群を用いて高い溶解率となる粒度分布に再構成する方法によって高速溶解性を発現させることができる。

## 2-1-2. 粒子内空隙による高速溶解性

高速溶解性を発現させる他の手段としては、洗剤添加用粒子群を構成する粒子（洗剤添加用粒子）の溶解率を格段に高めることによって達成することもできる。洗剤添加用粒子群を粒子の内部に微細空間を有する粒子で構成することによって高速溶解性を発現させることができる。該内部に微細空間を有する洗剤添加用粒子は、表面から次第に溶解するのみならず表面が溶解した後に粒子内部の微細空間に水が浸入し、浸入した水による内部からの溶解及び粒子の崩壊によって単位時間あたりの溶解率が高められる。この粒子内部の微細空間は、水銀圧入法によって  $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$  の細孔容積として測定することができ、該細孔容積は、 $0.2 \text{ mL/g}$  以上であることが好ましい。また、より多くの水を粒子内部に浸入させることによってより優れた高速溶解性を発現させる観点から、該細孔容積は更に大きい  $0.25 \text{ mL/g}$  以上であることがより好ましく、更に好ましくは  $0.3 \text{ mL/g}$  以上、最も好ましくは  $0.35 \text{ mL/g}$  以上である。また、適度な粒子密度及び粒子の強度を確保する観点から、該細孔容積は  $1.2 \text{ mL/g}$  以下が好ましく、 $1.0 \text{ mL/g}$  以下がより好ましく、 $0.8 \text{ mL/g}$  以下が更に好ましい。洗剤添加用粒子群の細孔容積を求める際には、水銀ポロシメーター例えば、SHIMADZU製ポアサイザ9320を用いることができる。細孔容積は、縮分した供試洗剤サンプルについて水銀ポロシメーターで測定される  $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$  の細孔容積の値である。

## 2-1-3. 気泡放出による高速溶解性

高速溶解性を発現させる他の手段としては、水に溶解する過程において洗剤添加用粒子群を粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡を放出し得る構造を有する洗剤添加用粒子（気泡放出洗剤添加用粒子）で構成することによって高速溶解性を発現させることができる。該洗剤添加用粒子は、表面からの溶解のみならず粒子内部

からの気泡の放出に伴って粒子内部に水が浸入し、浸入した水による内部からの溶解及び粒子の崩壊によって単位時間あたりの溶解率が高められる。

このような溶解挙動は、気泡放出洗剤添加用粒子を水に溶解した場合に、該粒子の粒子径の  $1/10$  以上、好ましくは  $1/5$  以上、より好ましくは  $1/4$  以上、さらに好ましくは  $1/3$  以上、その中でも好ましくは  $1/2$  以上の径の気泡（以下、所定の大きさの気泡という）を放出する現象として、デジタルマイクロスコープや光学顕微鏡等で確認することができる。尚、気泡放出洗剤添加用粒子は、水に静置状態にて溶解させた場合、 $120$  秒以内に所定の大きさの気泡が発生することが好ましく、 $60$  秒以内がより好ましく、 $45$  秒以内がより好ましく、 $30$  秒以内がより好ましく、 $20$  秒以内がより好ましく、 $10$  秒以内が最も好ましい。

気泡放出洗剤添加用粒子は、所定の大きさの気泡を放出可能な気孔（単数個でも複数個でもよい）を有していれば良く、特に、粒子の形態、構造に限定されない。例えば、単数個の気泡を放出する洗剤添加用粒子であっても良く、該洗剤添加用粒子を凝集させた複数個の気泡を放出する洗剤添加用粒子であっても良い。また、気泡放出洗剤添加用粒子は洗剤添加用粒子群に  $50$  重量%以上含有されることが好ましく、 $60$  重量%以上がより好ましく、 $70$  重量%以上がより好ましく、 $80$  重量%以上がより好ましく、 $90$  重量%以上が最も好ましい。

また、気泡放出洗剤添加用粒子を含んでなる洗剤添加用粒子群を粒状洗剤組成物に混合した場合には、高速溶解性による効果に加えて、ディスペンサーにおいて注水された際に該粒状洗剤組成物からの気泡の放出とそれに伴って水が浸入する効果によっても分配性が改善される。

気泡径は次のように測定する。

ガラスシャーレ（内径  $50\text{ mm}$ ）の底面中心に両面テープを装着する。洗剤添加用粒子群を両面テープ上に付着させる。先ずデジタルマイクロスコープを用いて得られる画像から個々の粒子についての円相当径（ $\alpha\text{ }\mu\text{ m}$ ）を測定する。デジ

タルマイクロスコープとしては例えばKEYENCE社製「VH-6300」を用いることができる。

続いてガラスシャーレに20℃のイオン交換水を5mL注入し、測定対象の個々の粒子についての溶解挙動を観察する。粒子内部から気泡が放出される場合、気泡が粒子から離脱する瞬間の画像から気泡の円相当径( $\beta \mu\text{m}$ )を測定する。尚、粒子内部から複数個の気泡が放出される場合にはそれぞれの気泡について測定した円相当径の最大値を $\beta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気泡径の比( $\beta/\alpha$ )をそれぞれの粒子について求める。

好ましい気泡放出洗剤添加用粒子では、該粒子の内部に粒子径の $1/10 \sim 4/5$ の、好ましくは $1/5 \sim 4/5$ の、より好ましくは $1/4 \sim 4/5$ の、より好ましくは $1/3 \sim 4/5$ の、特に好ましくは $1/2 \sim 4/5$ の径の気孔が存在することが好ましい。

気孔径は次のように測定することができる。

選択された洗剤添加用粒子を壊さない様にメス等で最大粒子径を含む面で切断する。切断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、切断粒子の切断面の円相当径(粒子径)( $\gamma \mu\text{m}$ )及び粒子内部で気孔の存在が確認された場合には気孔の円相当径(気孔径)( $\delta \mu\text{m}$ )を測定する。なお、複数個の気孔が確認される場合には、その中で最も大きい気孔についての円相当径を $\delta \mu\text{m}$ とする。そして粒子径に対する気孔径の比( $\delta/\gamma$ )を求める。

また、好ましい気泡放出洗剤添加用粒子の形状としては、粒子内部に中空部を有し、且つ粒子の表面が開口して内部の中空部と通じた(粒子表面が陥没した)形状が挙げられる。該陥没孔を有する洗剤添加用粒子(陥没粒子)は、粒子内部より気孔を迅速に放出することから、粒子内部への水の浸入が速く、浸入した水による内部からの溶解及び粒子の崩壊が速められる利点を有している。

また、本発明の洗剤添加用粒子群に含まれる陥没粒子における好ましい陥没孔の大きさについて述べる。粒子の円相当直径は、第1図に示した様に陥没孔の開

口部を中心として顕微鏡を用いて粒子を撮影し、撮影した粒子画像から測定される粒子の投影面積（ $S_1$ ）を用いて、式（２）によって求められる。

$$\text{粒子の円相当直径} = 2 \times (S_1 / \pi)^{1/2} \quad (2)$$

また、穴（陥没孔）の円相当直径は、開口部として上記の粒子の投影面積と同様の方法で測定される穴の投影面積（ $S_2$ ）を用いて、式（３）によって求められる。

$$\text{穴の円相当直径} = 2 \times (S_2 / \pi)^{1/2} \quad (3)$$

尚、上記測定における顕微鏡としては、例えばKEYENCE社製デジタルマイクロスコープVH-6300や日立製 S-4000形 電界放射形走査電子顕微鏡等のSEMを用いることができる。投影面積の算出には、例えば三谷製WinRoof等を用いることができる。

本発明の洗剤添加用粒子群に含まれる陥没粒子に存在する穴の好ましい径については、 $\{(\text{該穴の円相当直径}) / (\text{粒子の円相当直径})\} \times 100$ が２％以上の穴である。また、水を陥没孔により容易に浸入させるという観点及び粒子形状が球状により近い方が外観上望ましいとの観点から、該比率は、２～７０％がより好ましく、４～６０％が更に好ましく、６～５０％がより好ましく、８～４０％が更に好ましく、１０～３０％が最も好ましい。

本発明の洗剤添加用粒子群に含まれる粒子に存在する穴の深さは、第２図に示した様に陥没孔の開口面の接線Xと接線Xと平行する穴の底との接線Yとの距離dと前述の粒子の円相当直径との比率 $\{(\text{距離} d) / (\text{粒子の円相当直径})\} \times 100$ で表すものとする。尚、穴の深さは、例えば粒子を第１図の破線で示した様に陥没孔の開孔部に対して垂直な面でメス等によって切断し、該断面をSEM等で撮影することによって測定できる。本発明の洗剤添加用粒子群に含まれる陥没粒子に存在する穴の深さは、該比率が１０％以上であることが好ましい。また、粒子内部への水の浸入量をより高めるという観点及び粒子の強度を確保する観点から、該比率は、１０～９０％がより好ましく、１５～８０％が更に好ましく、２０～７０％が特に好ましい。

陥没粒子は、洗剤添加用粒子群に50重量%以上含有されることが好ましく、60重量%以上がより好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上が最も好ましい。

#### 2-1-4. 組成の偏在による高速溶解性

洗剤添加用粒子の溶解率を格段に高める上述の気泡放出機構とは別に、あるいは共に粒子表面からの高速溶解性を発現させることができる。その特徴としては、洗剤添加用粒子群としてあるいは洗剤添加用粒子群の主要構成成分として用いる乾燥工程によって得られる粒子群を構成する粒子が、その構造において内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有することにある。例えば、乾燥工程によって得られる該粒子が、水溶性物質と水不溶性物質からなる場合においては、水溶性物質がその内部よりも表面近傍に多く存在する偏在性を有することによって、水中において表面近傍の水溶性物質がより早く溶解して、該粒子の粒子表面からの崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。ここで、水溶性物質とは、25℃の水に対する溶解度が0.5g/100g以上のものである。その中で水溶性塩類とは、分子量1千未満のものであり、水溶性ポリマーとは、分子量1千以上の有機重合体である。水不溶性物質とは、25℃の水に対する溶解度が0.5g/100g未満のものである。また、乾燥工程によって得られる該粒子が、水溶性物質のみからなる場合においても、内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有することで高速溶解性を発現することができる。例えば、水溶性ポリマーと水溶性塩類からなる場合においては、水溶性ポリマーがその内部よりも表面近傍に多く存在する偏在性を有することによって、水中において表面近傍の水溶性ポリマーがより早く溶解して、該粒子の強度が低下して崩壊が促進される溶解挙動を示すことにより、高速溶解性を発現することができる。尚、高速溶解性を発現させる最も好ましい態様としては、組成の偏在性構造、粒子内部に微細空間、更には中空部を有し、且つ粒子の表面が開孔して内

部の中空部と通じた形状を有する洗剤添加用粒子群である。

偏在性は次のように確認する。

偏在性の確認方法として、例えばフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) や光音響分光法 (PAS) を併用する方法 (「FT-IR/PAS」と略記する。) を用いることができる。該方法は APPLIED SPECTROSCOPY vol. 47 1311-1316 (1993) に記載されているように、試料の表面から深さ方向における物質の分布状態を確認することができる。

本発明の洗剤添加用粒子の構造を特定するための測定方法を以下に例示する。

2種類の状態の異なる洗剤添加用粒子群をセルに充填して FT-IR/PAS 測定を行い、それを比較することにより洗剤添加用粒子の構造を特定することができる。つまり、1つは洗剤添加用粒子群を目的の構造を保持した状態で FT-IR/PAS 測定を行い、比較試料はメノウ乳鉢等で十分に粉碎して均一な状態にした洗剤添加用粒子群の FT-IR/PAS 測定を行う。FT-IR/PAS の測定は例えば Bio-Rad Laboratories 社製「FTS-60A/896 型赤外分光光度計」を用い、PAS セルとして MTEC 社製「300 型光音響検出器」を使用して行う。測定条件は分解能  $8\text{ cm}^{-1}$ 、スキャン速度  $0.63\text{ cm/s}$ 、積算 128 回とする。この測定条件は洗剤添加用粒子群の粒子表面から約  $10\text{ }\mu\text{m}$  までの情報が含まれている。洗剤添加用粒子群の PAS スペクトルにおいて、例えば、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウム、ゼオライト、ポリアクリル酸ナトリウムの特性ピークをそれぞれ  $1434\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$  の重伸縮振動)、 $1149\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$  の縮重伸縮振動)、 $1009\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Si-O-Si}$  の逆対称伸縮振動)、及び  $1576\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2^-$  の逆対称伸縮振動) として、そのピークの面積強度を読み取る。洗剤添加用粒子の構造を保持した状態で測定した場合と粉碎して均一な状態で測定した場合のそれぞれについて求めた 1 種の物質の特性ピーク、例えば、ゼオライトの特性ピークに対する炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウム等の水溶性塩類の特性ピークの相対面積強度及



びゼオライトの特性ピークに対する水溶性ポリマーの特性ピークの相対面積強度を比較することによって洗剤添加用粒子群の構造上の特徴を特定することができる。上述の例を具体的に説明すると、内部よりも表面近傍に水溶性ポリマー及び／又は水溶性塩類を多く含有すると共に表面近傍よりも内部に水不溶性物質を多く含有するという偏在性を証明することが可能である。上記の例以外においてもFT-IR/PASで測定できる物質が2種類以上存在する場合において、それらの特性ピークの相対面積強度を比較することによって偏在性を証明することが可能である。

洗剤添加用粒子群に関しては、成分の偏在性構造を保持した状態で測定した場合のある基準物質（表面近傍より内部にある物質を選択）の特性ピークに対する相対面積強度は、粉碎して均一な状態として測定した場合の上記の基準物質の特性ピークに対する相対面積強度に対してその比を求めると、上記の基準物質以外の少なくとも1種の物質において1.1以上、より優れた高速溶解性を発現させる観点から、好ましくは1.2以上、より好ましくは1.3以上、更に好ましくは1.4以上、その中でも好ましくは1.5以上である。これらの相対面積強度を有する場合に、偏在性構造を有すると言える。

その他の測定法として、エネルギー分散型X線分光法（EDS）や電子プローブ微小分析法（EPMA）を用いることができる。これにより、試料面を電子線で走査することによって元素の2次元分布を解析することができる。

例えば、エネルギー分散型X線分析装置としては、日立製「S-4000形電界放射形走査電子顕微鏡」等のSEMに付属したホリバ製作所製「EMAX 3770」を用いることができる。例えば、洗剤添加用粒子中に水溶性塩類及び水不溶性物質及び水溶性ポリマーが含まれる場合には、洗剤添加用粒子を樹脂で包埋し、ミクロトームで切り出した洗剤添加用粒子の切断面のC、Na、Al、Si、S等について測定した元素の分布状態は、粒子断面の外側にC、Na、Sが多く、中心部にAl、Siが多い元素分布となり、表面近傍に水溶性塩類を多く

含有し、中心部に水不溶性物質を多く含有する構造を確認することができる。

## 2-2. 洗剤添加用粒子群 (a) の組成

本発明の洗剤添加用粒子群は、2種類以上の水溶性物質30～100重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよいものである。本発明における水溶性物質とは、20℃の純水100gに対して0.1g以上溶解するものであり、水不溶性物質とは、20℃の純水100gに対する溶解量が0.1g未満のものを示す。但し、本発明において結晶性珪酸塩は、水不溶性物質として取り扱うものとし、界面活性剤は、水溶性物質及び水不溶性物質には含めずに取り扱うものとする。

本発明の洗剤添加用粒子群の組成上の特徴は、界面活性剤を含まないかあるいは界面活性剤含有量が極めて少ないことにあり、界面活性剤含有量は10重量%未満である。洗剤添加用粒子群をより界面活性剤配合量の多い粒状洗剤組成物に混合することによって、ディスペンサーにおいて注水時に粒状洗剤組成物が形成する界面活性剤のペースト層を不連続化する効果が発現し、ディスペンサー分配性を高めることができる。また、より優れた効果を発現させる観点から、上記界面活性剤の好ましい含有量は0～8重量%であり、より好ましくは6重量%未満であり、より好ましくは4重量%未満であり、より好ましくは2重量%未満であり、より好ましくは1重量%未満であり、最も好ましいのは界面活性剤を実質的に含まないことである。

本発明における水溶性物質は、洗剤添加用粒子群に高速溶解性を発現させると共にディスペンサーにおいて注水された際に粒状洗剤組成物が形成する界面活性剤のペースト層を不連続化する効果を発現させるために配合量を30～100重量%とする必要がある。また、上述の界面活性剤含有量及び後述する水不溶性物質の含有量を低減することによって上述の効果を高める観点から、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上

、より好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、最も好ましくは実質的に水溶性物質のみからなることである。

本発明における水不溶性物質は、ディスペンサーにおいて注水された際に形成される粒状洗剤組成物のペーストが水不溶性物質によって硬化する現象、すなわち水不溶性物質が水と混和された時に示すレオロジー特性によって含水した粒状洗剤組成物の流動性が低下する現象を軽減することによってディスペンサーからの分配性を向上させるために水不溶性物質の含有量を70重量%以下とする必要がある。また、上述の水不溶性物質による粒状洗剤組成物の硬化を抑制することによってディスペンサーからの分配性をより高める観点から、水不溶性物質の含有量は60重量%以下が好ましく、より好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、最も好ましくは実質的に水不溶性物質を含まないことである。

#### 2-2-1. 水溶性物質

本発明における水溶性物質としては、例えば、炭酸基、炭酸水素基、硫酸基、亜硫酸基、硫酸水素基、塩酸基、臭素酸基、沃素酸基、珪酸基又はリン酸基等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩等の水溶性の無機塩類や、クエン酸塩やフマル酸塩等の低分子量の水溶性有機酸塩類を挙げることができる（但し、界面活性剤は含まないものとする）。これらの中でも炭酸基、硫酸基及び亜硫酸基が好ましい。該水溶性無機塩は水との反応により水和熱、溶解熱を生じることで洗剤添加用粒子の水中における崩壊性及び洗剤添加用粒子が気泡放出粒子である場合には気泡を膨張させ、粒子の自己崩壊を促進することから好ましい。

水溶性物質は、単独で含有するよりも複数種を含有するのが好ましい。該水溶

性物質が低温で水和結晶を形成する1種類の水溶性物質（例えば炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等）単独である場合、注水される水の温度が高ければ該洗剤添加用粒子群の混合による高濃度な界面活性剤ペースト層の不連続化効果によって粒状洗剤組成物の分配性が十分に改善されるものの、より温度の低い水が注水された場合には、該水溶性物質が水和結晶として析出することによって含水した粒状洗剤組成物が硬化する現象が起こり、該洗剤添加用粒子群の混合によるディスペンサー分配性の改善効果が減少する傾向となる。低温の水が注水された場合においても洗剤添加用粒子群の優れた分配性向上効果を発現させる観点から、水溶性物質の好ましい含有形態として低温の水中で水和結晶を形成する水溶性物質及び水温の低下に伴って溶解度が減じて結晶が析出する水溶性物質等を含有する場合には、2種類以上の水溶性物質を共存させることによって単独の水溶性物質による水和結晶等の成長を抑制・遅延することが好ましい。更に詳述すると洗剤添加用粒子群に含有される1種の水溶性物質に対して別の1種以上の水溶性物質が9/1以下のモル比で含まれていることが好ましく、より好ましくは8/2以下、更に好ましくは7/3以下、特に好ましくは6/4以下、最も好ましくは略5/5のモル比で含まれていることである。

また、炭酸ナトリウムは洗濯液中で好適なpH緩衝領域を示すアルカリ剤としても好ましい。これ以外のアルカリ剤としては、非晶質の珪酸塩が挙げられる。また、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、亜硫酸ナトリウム等の解離度の高い塩類は、洗濯液のイオン強度を高め、皮脂汚れ洗浄性等にも好適に作用する。また、亜硫酸基は水道水中に含有されている次亜塩素酸イオンを還元し、酵素や香料等の洗剤成分の酸化劣化を防止する効果がある。また、金属イオン封鎖能やアルカリ能に優れるトリポリリン酸ナトリウムも好適に使用される。また、低分子量の水溶性有機塩としては、金属イオン封鎖能を期待して $pKCa^{2+}$ が大きく、及び/又はカチオン交換容量の大きい基剤が好ましい。クエン酸塩の他、メチルイミノジ酢酸塩、イミノジコハク酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ

酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、 $\beta$ -アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミンジ酢酸塩、アスパラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩等を挙げることができる。

その他に、水溶性ポリマーが挙げられる。水溶性ポリマーは、乾燥工程を含む製法によって本発明の洗剤添加用粒子群を得る場合に洗剤添加用粒子の粒子強度を高めるという効果を有すると共に該乾燥工程が噴霧乾燥工程である場合においては該粒子に気泡放出構造、組成の偏在性構造、粒子内部に微細空間、さらには中空部を有し、且つ粒子の表面が開口して内部の中空部と通じた形状を付与する働きを有することから好ましい。洗剤添加用粒子に適度な強度及び噴霧乾燥において高速溶解性を発現させる粒子構造を付与するという観点から、洗剤添加用粒子群に1～40重量%含有することが好ましく、より好ましくは2～30重量%、より好ましくは3～20重量%、より好ましくは4～15重量%、特に5～10重量%含有することが好ましい。該水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられるが、中でもカルボン酸系ポリマーが粒状洗剤組成物の洗浄性能を高める観点からも好ましい。特にアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸塩(Na、K、NH<sub>4</sub>等)が特に優れている。

水溶性ポリマーの分子量は1千～10万、より好ましくは2千～8万、特に好ましくは5千～5万である。

上記カルボン酸系ポリマー以外に、ポリグリオキシル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスパラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも金属イオン封鎖能、分散能及び再汚染防止能を有する。

その他にポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)等が挙げられる、PVAは、色移り防止剤として好ましく、また分子量100～2万程度のPEG及びPPGは、本発

明の粒状洗剤組成物の集合体が含水して生じるペーストの粘度をより減ずる効果を有することから好ましい。

## 2-2-2. 界面活性剤

本発明における界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた1種以上を用いることができる。陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩又はこのエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が例示される。特に炭素数10～14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10～18のアルキル又はアルキルエーテル硫酸塩が挙げられ、その対イオンとしてはナトリウム、カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が好ましい。

更に、消泡効果を得るために炭素数12～18の脂肪酸塩を併用することができる。

非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、商標「プルロニック」に代表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルアミン、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサイド等が挙げられる。中でも親水性の高いもの及び／又は水と混和した際に生じる液晶の形成能の低い若しくは液晶を生じないものが好ましく、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルが特に好ましい。また、炭素数10～18、好ましくは12～14、平均付加モル数5～30、好ましくは7～30、より好ましくは9～30、特に好ましくは11～30のアルコールのエチレン

オキサイド（以下EO）付加物、炭素数8～18のアルコールのEO付加物及びプロピレンオキサイド（以下PO）付加物も好ましい。付加順序としてはEOを付加した後にPOを付加したもの、POを付加した後にEOを付加したもの、あるいはEOとPOをランダムに付加したものをを用いることができるが、特に好ましい付加順序を有するものとしては、EOを付加した後、POをブロック付加し、更にEOをブロック付加した一般式：



〔式中、Rは、アルキル基又はアルケニル基を表し、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基を表し、X、Y、Zはそれぞれ平均付加モル数を表す。〕で表されるものであり、その中でも最も好ましい平均付加モル数の関係に関しては、 $X > 0$ 、 $Z > 0$ 、 $X + Y + Z = 6 \sim 14$ であり、 $X + Z = 5 \sim 12$ であり、 $Y = 1 \sim 4$ である。

陽イオン界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4アンモニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボベタイン型、スルホベタイン型等が例示される。

### 2-2-3. 水不溶性物質

水不溶性物質である水不溶性無機物は、品質上の観点から、1次粒子の平均粒径が0.1～20μm未満である微細なものが好ましく、例えば、結晶性又は非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等を使用することができ、結晶性又は非晶質のアルミノ珪酸塩や、二酸化珪素、水和珪酸化合物が好適であり、中でも結晶性アルミノ珪酸塩は金属イオン封鎖剤として好ましい。

該結晶性アルミノ珪酸塩の1次粒子の（平均）粒径は、0.1～20μm未満であれば良いが、カチオン交換速度と洗濯衣料への残留性を考慮すると1次粒子

の粒径は小さい方が好ましい。該粒径は走査型電子顕微鏡で確認できる。また、1次粒子の凝集体を用いることもできる。例えば、金属イオン封鎖能及びコストの点でA型ゼオライトを用いることができる。また、洗剤添加用粒子群への液状成分、例えば、液状界面活性剤の担持を要する場合には吸油能を有する水不溶性物質の使用が有効となる。A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は40～50 mL/100 gである（例えば、商品名：トヨビルダー；東ソー（株）製）。その他、P型（例えば商品名Doucil A24やZSE064等；Crosfield社製；吸油能60～150 mL/100 g）やX型（例えば商品名：Wessalith XD；Degussa社製；吸油能80～100 mL/100 g）が挙げられる。WO 98/42622号記載のハイブリッドゼオライトも好適な結晶性アルミノ珪酸塩として挙げられる。

また、金属イオン封鎖能は低い、高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノ珪酸塩等も水不溶性物質として用いることができる。例えば特開昭62-191417号公報第2頁右下欄第19行～第5頁左上欄第17行（特に初期温度は15～60℃の範囲が好ましい。）、特開昭62-191419号公報第2頁右下欄第20行～第5頁左下欄第11行（特に吸油量は170 mL/100 gが好ましい。）に記載の非晶質アルミノ珪酸塩や、特開平9-132794号公報第17欄第46行～第18欄第38行、特開平7-10526号公報第3欄第3行～第5欄第9行、特開平6-227811号公報第2欄第15行～第5欄第2行、特開平8-119622号公報第2欄第18行～第3欄第47行に記載されている非晶質アルミノ珪酸塩（吸油能285 mL/100 g）等を挙げることができる。例えば、「トクシールNR」（徳山ソーダ（株）社製：吸油能210～270 mL/100 g）、「フローライト」（同：吸油能400～600 mL/100 g）、「TIXOLEX 25」（韓仏化学社製：吸油能220～270 mL/100 g）、「サイロピュア」（富士ディビソン（株）社製：吸油能240～280 mL/100 g）等の吸油担体を用いることができる。特に吸油担



体としては特開平 6-179899 号公報第 12 欄第 12 行～第 13 欄第 1 行、第 17 欄第 34 行～第 19 欄第 17 行に記載のものが好適である。

また、本発明における水不溶性物質には結晶性珪酸塩が含まれることが好ましい。欧州特許第 0630855 号公報第 18 頁（実施例 23 により得られた結晶性珪酸塩が好ましい。）、特開平 5-279013 号公報第 3 欄第 17 行～第 6 欄第 24 行（特に、500～1000℃で焼成して結晶化させる方法が好ましい。）、特開平 7-89712 号公報第 2 欄第 45 行～第 9 欄第 34 行、特開昭 60-227895 号公報第 2 頁右下欄第 18 行～第 4 頁右上欄第 3 行（特に第 2 表の珪酸塩が好ましい。）に記載の結晶性珪酸塩は、アルカリ能と金属イオン封鎖能を併せ持つ基剤として挙げられる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （但し M はアルカリ金属を表す。）が好ましくは 0.5～3.2、より好ましくは 1.5～2.6 のものが好適に用いられる。好ましい配合方法は、1～20  $\mu\text{m}$  未満、好ましくは 1～10  $\mu\text{m}$  未満に微粉碎を施した後、表面改質剤として用いる方法である。

### 2-3. 洗剤添加用粒子群の粉末物性

次に、本発明の洗剤添加用粒子群の粉末物性について説明する。

#### 2-3-1. 平均粒径

本発明の洗剤添加用粒子群の平均粒径は、JIS Z 8801 の標準篩を用いて 5 分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定される。該平均粒径は、該粒子群を混合してなる粒状洗剤組成物を取り扱う際の粉立ちを抑制するために 150  $\mu\text{m}$  以上とされ、洗剤添加用粒子群の高速溶解性を確保するために 600  $\mu\text{m}$  以下とされるが、上述の要件を両立させると共に粒状洗剤組成物中の洗剤添加用粒子群の分級を抑制する観点から、好ましくは 170～500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 180～450  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 190～400  $\mu\text{m}$ 、

200～350  $\mu\text{m}$ が最も好ましい。また、粒状洗剤組成物中での洗剤添加用粒子群の分級を抑制することによって該粒子群によるディスペンサー分配性向上効果を定常的に発現させると共に粒状洗剤組成物が注水された際に形成する界面活性剤のペースト層を該粒子群によって効率的に不連続化させる観点から、該平均粒径は、後述する洗剤粒子群（b）の平均粒径に近いことが好ましく、好ましい洗剤添加用粒子群と洗剤粒子群（b）との差異は350  $\mu\text{m}$ 以内が好ましく、より好ましくは300  $\mu\text{m}$ 以内、より好ましくは250  $\mu\text{m}$ 以内、より好ましくは200  $\mu\text{m}$ 以内、より好ましくは150  $\mu\text{m}$ 以内、より好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以内、最も好ましいのは、50  $\mu\text{m}$ 以内とすることが好ましい。

#### 2-3-2. 嵩密度

本発明の洗剤添加用粒子群の嵩密度は、JIS K 3362によって測定される。該嵩密度は、より優れた高速溶解性を付与し、該洗剤添加用粒子群を混合してなる粒状洗剤組成物のディスペンサーにおける分配性を向上させると共に該粒状洗剤組成物の嵩密度を好ましいものとし、該粒状洗剤組成物中での該洗剤添加用粒子群の分級を抑制するために、300～1000 g/L、好ましくは320～900 g/L、より好ましくは340～850 g/L、より好ましくは360～800 g/L、より好ましくは380～750 g/L、より好ましくは400～700 g/L、最も好ましくは420～650 g/Lである。

#### 2-4. 洗剤添加用粒子群の製造法

本発明の洗剤添加用粒子群は、以下に示す工程（X）、（Y）を含む工程により製造される。

工程（X）：水溶性物質を含有し、必要に応じ更に界面活性剤及び／又は水不溶性物質を含有する溶液又は懸濁液（以下、スラリー等という）を調製する工程。

尚、本発明において、溶液とは水溶性物質又は水溶性物質と界面活性剤の水溶液であり、懸濁液とは水溶性物質の未溶解物及び／又は水不溶性物質を含むものであり、スラリー、ペーストの形態を包含する。

工程（Y）：工程（X）で得られたスラリー等を乾燥する工程。

本発明の洗剤添加用粒子群は、上記の工程を含むことによって製造されるが、必要に応じて後述する粒度分布を調整する工程が追加できる。該粒度分布調整工程としては、例えば、所望の粒径を得るための解砕・粉碎工程、篩による分級工程、その際生じた粗粒の解砕・粉碎工程、風力や数段階の篩を用いた粒度分布の再調整工程等が追加できる。該粒度分布調整工程の追加は、上述の工程（Y）で得られた粒子群が気泡放出、組成の偏在性、粒子内部に微細空間、さらには中空部を有し、且つ粒子の表面が開口して内部の中空部と通じた形状の如き粒子構造による高速溶解性を有さない場合には、該粒子群に高速溶解性を付与する観点から特に好ましい。

また、必要に応じて本発明の洗剤添加用粒子群の組成範囲内に制限された量の界面活性剤及びその前駆体を後添加する工程、水溶性物質をペースト、スラリー又は溶液の形態で後添加する工程及び  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  未満の水不溶性物質及び  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  未満の水溶性物質を後添加して粒子表面に付着させる工程を追加してもよい。但し、この後添加工程で後添加される物質の総量は、上記乾燥工程（Y）によって得られた粒子が有するディスペンサーにおける分配性向上効果を十分に発現させるために乾燥工程（Y）で得られる粒子群に対して重量比で  $1/4$  以下とすることが好ましく、より好ましくは  $1/9$  以下、より好ましくは  $1/19$  以下、より好ましくは  $1/49$  以下、より好ましくは  $1/99$  以下、追加添加しないことが最も好ましい。

上記工程（X），（Y）の好ましい態様について述べる。

#### 2-4-1. 工程（X）

スラリー等に関しては、ポンプでの送液が可能で非硬化性のものであればよく、成分の添加方法、順序についても状況に応じて適宜可変である。また、スラリー等中における水溶性物質等の各成分の含有量は前記の通りである。

#### 2-4-2. 工程(Y)

該乾燥の方法に関しては、あらゆる乾燥方法、例えば凍結乾燥、減圧乾燥等を用いることができるが、乾燥後の粒子構造を粒子内部に0.2 mL/g以上の空隙を有する構造、該粒子の粒子径に対して1/10以上の径の気泡を放出し得る気孔を有する構造、陥没孔を有する構造及び／又は成分の偏在性を有する構造をとるためには、スラリー等を瞬間乾燥することが好ましく、特に好ましい乾燥法は噴霧乾燥法である。

#### 3. 洗剤粒子群(b)

洗剤粒子群としては、通常の粒状洗剤組成物に使用される洗剤粒子群を用いることができ、該洗剤粒子群が後述の組成及び粉末物性を有する限り、如何なる方法で製造したものでもよい。

上述の洗剤添加用粒子群(a)の不足した界面活性剤による洗浄性能を補うのが界面活性剤を10重量%以上含有する洗剤粒子群(b)である。洗剤粒子群(b)は、洗剤添加用粒子群(a)と乾式混合することによってディスペンサーにおける分配性が優れる複合洗剤粒子群となる。また、洗剤粒子群(b)に含まれる界面活性剤が液晶形成能を有する界面活性剤である場合には、洗剤添加用粒子群(a)を乾式混合して複合洗剤粒子群とすることによってディスペンサーにおける分配性改善効果がより顕著に発現する。尚、上記した液晶形成能を有する界面活性剤とは、水分0～99%の範囲且つ温度5～70℃の範囲でラメラ型及びヘキサゴナル型等の液晶が観察される界面活性剤である。

### 3-1. 洗剤粒子群 (b) の組成

洗剤粒子群 (b) の界面活性剤の含有量は、複合洗剤粒子群への洗浄力の付与及び洗剤粒子群を所望の粉末物性とするために洗剤粒子群 (b) 中、10～50重量%であるが、好ましくは15～49重量%、より好ましくは20～48重量%、より好ましくは25～47重量%、特に好ましくは30～46重量%である。

洗剤粒子群は、陰イオン界面活性剤及び／又は非イオン界面活性剤を含有し、必要に応じて陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤を含有しても良い。

尚、これらの界面活性剤に関しては、前述の洗剤添加用粒子群において例示したものと同一ものが例示される。

また、洗剤粒子群には、上記の界面活性剤以外の成分として水溶性物質を含むことができる。好ましい水溶性物質の含有量は20～90重量%であり、洗剤粒子群に用いられる水溶性物質としては、前述の洗剤添加用粒子群に用いられる水溶性物質として例示したものと同一ものが例示される。

更に、所望により水不溶性物質を含むことができる。好ましい水不溶性物質の含有量は0～70重量%であり、洗剤粒子群に用いられる水不溶性物質としては、前述の洗剤添加用粒子群において例示したものと同一ものが例示される。

### 3-2. 洗剤粒子群 (b) の粉末物性

#### 3-2-1. 平均粒径

JIS Z 8801の標準篩を用いて測定される洗剤粒子群の平均粒径は、洗剤粒子群を含んでなる粒状洗剤組成物を取り扱う際の粉立ちを抑制するために150  $\mu\text{m}$ 以上とされ、洗剤粒子群がディスペンサーから分配された後の洗濯槽内での溶解性を確保するために600  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは170～500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは180～450  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは190～40

0  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは200～350  $\mu\text{m}$ である。

### 3-2-2. 嵩密度

JIS K 3362によって測定される洗剤粒子群の嵩密度は500～1000 g/Lであり、該洗剤粒子群を含有してなる粒状洗剤組成物の輸送効率の向上や使用者の簡便性を考慮すると、好ましくは550～1000 g/L、より好ましくは600～1000 g/L、更に好ましくは650～1000 g/L以上であり、その中でも好ましくは700～1000 g/Lである。

### 3-3. 洗剤粒子群(b)の製造法

洗剤粒子群の製造法としては、界面活性剤やビルダーから噴霧乾燥粒子を得て、これを高嵩密度化する方法等を用いることができる。この方法としては、例えば噴霧乾燥粒子群を縦型又は横形ミキサーにより攪拌造粒して高嵩密度化する方法等が挙げられる。その例として、特開昭61-69897号公報記載の噴霧乾燥粒子を攪拌造粒する方法や、特開昭62-169900号公報記載の乾燥粒子を成型化した後に解砕造粒する方法や、特開昭62-236897号公報記載の洗剤原料を捏和、混合して得られた固形洗剤を解砕する方法や、省エネルギーの観点から、噴霧乾燥塔を用いない方法として、特開平3-33199号公報記載の高速ミキサー中で、陰イオン界面活性剤の酸前駆体を粒状固体アルカリ剤で乾式中和後、液体バインダーの添加により粒状化する方法等を用いることができる。

また、特開平10-176200号公報に記載の、非イオン界面活性剤及びラメラ配向可能な陰イオン界面活性剤の酸前駆体にアルカリ剤の混合物を中和可能な温度以上で攪拌造粒機で転動させながら造粒する方法等を用いることができる。

また、上述の操作によって得られる洗剤粒子群に含まれる必要以上の粒径を有

する粒子（粗粒）を篩等で分離する工程を含むことができ、該粗粒を解砕することによって小粒径化して洗剤粒子群として用いることもできる。粗粒の解砕機としては、ハンマクラッシャー等の衝撃破砕機、アトマイザー、ピンミル等の衝撃粉砕機、フラッシュミル等のせん断粗砕機等が挙げられる。これらは、1段操作でも良く同種又は異種粉砕機の多段操作でも良い。尚、この場合には機内付着抑制剤又は粉砕面改質処理剤として微粉末を添加することが好ましい。微粉末は、アルミノ珪酸塩、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ無定型シリカ誘導体等の無機粉体が好ましく、特に結晶質又は非晶質のアルミノ珪酸塩が好ましい。また、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム等の水溶性物質の微粉末も用いられる。

また、解砕処理を施した粒子群の流動性向上の為表面改質剤の定着、平滑化を目的として、表面改質工程を設けることもできる。例えば回転円筒機、攪拌機内に組成物を回分的又は連続的に供給し、転動又は攪拌処理する。

#### 4. 複合洗剤粒子群

本発明の複合洗剤粒子群は、前述の洗剤添加用粒子群（a）と洗剤粒子群（b）を乾式混合してなるものであり、洗剤添加用粒子群（a）を乾式混合することによってディスペンサーからの優れた分配性を有すると共に洗剤粒子群（b）を乾式混合することによって優れた洗浄性能を有するものである。即ち、ディスペンサーにおいて注水された際に洗剤粒子群（b）が形成する連続的で高濃度な界面活性剤のペースト層を特定の組成及び特定の粉末物性及び高速溶解性を有する洗剤添加用粒子群（a）によって迅速に不連続化することができる。さらに不連続化と共に該洗剤添加用粒子群（a）が注水に高速に溶解する作用によって該複合洗剤粒子群がディスペンサーにおいて迅速かつ効率的に分配することができる。複合洗剤粒子群により優れたディスペンサーからの分配性及びより優れた洗浄性能を発現させる観点から、洗剤添加用粒子群（a）と洗剤粒子群（b）の好ま

しい混合比率に関しては、(a) / (b) の重量比で 1 / 99 ~ 70 / 30 が好ましく、より好ましくは 2 / 98 ~ 60 / 40、より好ましくは 3 / 97 ~ 55 / 45、より好ましくは 5 / 95 ~ 50 / 50、より好ましくは 10 / 90 ~ 45 / 55、より好ましくは 15 / 85 ~ 40 / 60、20 / 80 ~ 35 / 65 が最も好ましい。

尚、洗剤添加用粒子群 (a) と洗剤粒子群 (b) の乾式混合の程度については、混合の程度が低くてもディスペンサーでの分配性向上効果が発現するものの、該分配性向上効果を定常的に発現させると共に注水された際に形成する界面活性剤のペースト層を洗剤添加用粒子群 (a) によってより効率的に不連続化することができる。よってかかる観点から、乾式混合の程度は高い方が好ましい。例えば、複合洗剤粒子群及び／又は該複合洗剤粒子群を含有する粒状洗剤組成物において無作為に 2 箇所で採取した約 20 g のサンプルの界面活性剤含有率の差異で乾式混合の程度を示すと、該界面活性剤含有率の差異は、7 % 以内であることが好ましく、5 % 以内であることがより好ましく、3 % 以内であることが更に好ましく、1 % 以内であることが最も好ましい。

また、乾式混合の方法としては、V 型混合機等のバッチ式又は連続式のブレンダー方法等を用いることができる。

## 5. 粒状洗剤組成物

本発明の粒状洗剤組成物は、上記の複合洗剤粒子群を 50 ~ 100 重量% 含有してなるものであり、ディスペンサーからの優れた分配性を有している。また、複合洗剤粒子群が有する優れたディスペンサー分配性を洗剤組成物に更に反映させる観点から、好ましい複合洗剤粒子群の含有率は、60 重量% 以上であり、より好ましくは 70 重量% 以上、より好ましくは 80 重量% 以上、より好ましくは 85 重量% 以上、より好ましくは 90 重量% 以上、95 重量% 以上であることが最も好ましい。



また、粒状洗剤組成物における洗剤添加用粒子群（a）の好ましい含有率は、ディスペンサーからの分配性及び洗浄性能を両立させる観点から、1～70重量％が好ましく、より好ましくは2～60重量％、より好ましくは3～55重量％、より好ましくは5～50重量％、より好ましくは10～45重量％、より好ましくは15～40重量％、20～35重量％が最も好ましい。

また、洗剤添加用粒子群（a）を含有することによってディスペンサーからの分配性が改善された本発明の粒状洗剤組成物には、過炭酸塩及び発泡性の過炭酸塩等の漂白剤、顆粒状の結晶性珪酸塩、特開平6-316700号公報記載の化合物及びテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リパーゼ等の酵素、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン／シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤又は香料等の成分及び／又は成分を含有する粒子群を該粒子群の溶解速度の高低に関わらず適宜配合することができる。

## 実施例

### 〔洗剤添加用粒子群（a）の調製〕

本発明の洗剤添加用粒子群1を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した1m<sup>3</sup>の混合槽に水415kgを加え、水温を50℃に調節し、硫酸ナトリウム135kg、炭酸ナトリウム115kg、40重量％のポリアクリル酸ナトリウム水溶液100kgを添加した。更に15分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト185kgを添加し、更に30分間50℃に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力25kg/cm<sup>2</sup>で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が220℃で供給され、塔頂より103℃で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量5重量％となるまで

流動層において100℃の熱風で乾燥した。得られた該粒子群の粗粒を1410  $\mu\text{m}$ の篩で除去し、洗剤添加用粒子群1を得た。得られた該粒子群1の組成及び物性を表1に示す。

尚、洗剤添加用粒子群1について水銀ポロシメーターで測定した0.01~4  $\mu\text{m}$ の細孔容積は、0.40 mL/gであった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、92%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されることが確認された。(尚、上記92%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は5.8/10であった。)また、洗剤添加用粒子群1について陥没孔に関する解析を行なった結果、粒子の円相当直径に対して2%以上の円相当直径且つ10%以上の深さを有する穴が1ヶ所以上存在する陥没粒子を82%含んでいた。また、該82%の陥没粒子について求めた陥没孔の〔穴の円相当直径/該粒子の円相当直径〕 $\times$ 100の平均は、22%であった。また、陥没孔の深さの平均は、該粒子の円相当直径に対して50%であった。また、洗剤添加用粒子群1をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、粒子内部においてはゼオライトの比率が高く、粒子表面近傍においては水溶性物質であるポリマーや水溶性無機塩の比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

本発明の洗剤添加用粒子群2を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した1m<sup>3</sup>の混合槽に水390kgを加え、水温を50℃に調節し、50重量%のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液50kgを添加した。15分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム125kg、炭酸ナトリウム110kg、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液100kgを添加した。更に15分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト175kgを添加し、更に30分間50℃に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力  $25 \text{ kg/cm}^2$  で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が  $218^\circ\text{C}$  で供給され、塔頂より  $101^\circ\text{C}$  で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量 5 重量%となるまで流動層において  $100^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥した。該粒子群の粗粒を  $1410 \mu\text{m}$  の篩で除去し、洗剤添加用粒子群 2 を得た。得られた該粒子群 2 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した  $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$  の細孔容積は、 $0.44 \text{ mL/g}$  であった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、88%の粒子から粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記 88%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は  $6.0/10$  であった。）また、洗剤添加用粒子群 2 について陥没孔に関する解析を行った結果、粒子の円相当直径に対して 2%以上の円相当直径且つ 10%以上の深さを有する穴が 1ヶ所以上存在する陥没粒子を 11%含んでいた。また、該 11%の陥没粒子について求めた陥没孔の〔穴の円相当直径/該粒子の円相当直径〕 $\times 100$  の平均は、14%であった。また、陥没孔の深さの平均は、該粒子の円相当直径に対して 61%であった。また、洗剤添加用粒子群 2 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、洗剤添加用粒子群 1 と同様に偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

本発明の洗剤添加用粒子群 3 を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した  $1 \text{ m}^3$  の混合槽に水  $416 \text{ kg}$  を加え、水温を  $50^\circ\text{C}$  に調節し、硫酸ナトリウム  $248 \text{ kg}$ 、炭酸ナトリウム  $92 \text{ kg}$ 、40 重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液  $100 \text{ kg}$  を添加した。更に 30 分間  $50^\circ\text{C}$  に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノ

ズルから噴霧圧力  $25 \text{ kg/cm}^2$  で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が  $228^\circ\text{C}$  で供給され、塔頂より  $100^\circ\text{C}$  で排出された。つづいて、塔下より得られた粗洗剤添加用粒子群を水分量 5 重量%となるまで流動層において  $100^\circ\text{C}$  の熱風で乾燥した。得られた該粒子群の粗粒を  $1410 \mu\text{m}$  の篩で除去し、洗剤添加用粒子群 3 を得た。得られた該粒子群 3 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した  $0.01 \sim 4 \mu\text{m}$  の細孔容積は、 $0.50 \text{ mL/g}$  であった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、90%の粒子から粒子径の  $1/10$  以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記 90%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は  $6.3/10$  であった。）また、洗剤添加用粒子群 3 について陥没孔に関する解析を行った結果、粒子の円相当直径に対して 2%以上の円相当直径且つ 10%以上の深さを有する穴が 1ヶ所以上存在する陥没粒子を 27%含んでいた。また、該 27%の陥没粒子について求めた陥没孔の〔穴の円相当直径/該粒子の円相当直径〕 $\times 100$  の平均は、18%であった。また、陥没孔の深さの平均は、該粒子の円相当直径に対して 68%であった。また、洗剤添加用粒子群 3 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、粒子内部におけるポリマーの比率が低く、粒子表面近傍においてはポリマーの比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

本発明の洗剤添加用粒子群 4 を、以下に記載する方法によって調製した。

表 1 記載のポリオキシエチレンアルキルエーテル 4 重量%を  $60^\circ\text{C}$  になるように加熱した。次に、レディゲミキサー（松坂技研（株）製、容量 20 L、ジャケット付）に洗剤添加用粒子群 1 96 重量%を投入し、主軸（ $150 \text{ rpm}$ ）とチョッパー（ $4000 \text{ rpm}$ ）の攪拌を開始した。尚、ジャケットは  $60^\circ\text{C}$  に加熱した。そこに、上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルを 30 秒間で投入し

、その後4分間攪拌を行うことによって洗剤添加用粒子群4を得た。得られた該粒子群4の組成及び物性を表1に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した0.01~4  $\mu\text{m}$ の細孔容積は、0.38 mL/gであった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、89%の粒子から粒子径の1/10以上の径の気泡が放出されることが確認された。(尚、上記89%の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は5.8/10であった。)また、洗剤添加用粒子群4について陥没孔に関する解析を行った結果、粒子の円相当直径に対して2%以上の円相当直径且つ10%以上の深さを有する穴が1ヶ所以上存在する陥没粒子を80%含んでいた。また、該80%の陥没粒子について求めた陥没孔の〔穴の円相当直径/該粒子の円相当直径〕 $\times 100$ の平均は、21%であった。また、陥没孔の深さの平均は、該粒子の円相当直径に対して49%であった。また洗剤添加用粒子群4をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、洗剤添加用粒子群1と同様に偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

本発明の洗剤添加用粒子群5を、以下に記載する方法によって調製した。

ジャケットを具備したバッチニーダーを50℃に加熱し、水24.9 kgを加え、硫酸ナトリウム8.1 kg、炭酸ナトリウム6.9 kg、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液6 kgを添加した。更に15分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト11.1 kgを添加し、更に30分間50℃に温度調節をかけながら攪拌した後、ジャケットの温度を80℃に昇温すると共にバッチニーダーの混合槽内を減圧して水分量が5重量%になるまで混合しつつ乾燥した。得られた粒子群の粗粒を500  $\mu\text{m}$ の篩で除去し、洗剤添加用粒子群5を得た。該粒子群5の組成及び物性を表1に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した0.01~4  $\mu\text{m}$ の細孔容積は、0.21 mL/gであった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果

、9%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されることが確認された。（尚、上記9%の粒子から放出された気泡径／粒子径の平均値は $1.7/10$ であった。）また、洗剤添加用粒子群5について陥没孔に関する解析を行なった結果、粒子の円相当直径に対して2%以上の円相当直径且つ10%以上の深さを有する穴が1ヶ所以上存在する陥没粒子は確認されなかった。また、洗剤添加用粒子群5をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、明確な偏在性は見られなかった。

本発明の比較例となる比較粒子群1を、以下に記載する方法によって調製した。

攪拌翼を有した $1\text{ m}^3$ の混合槽に水347.5 kgを加え、水温を $50^\circ\text{C}$ に調節し、50重量%のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液150 kgを添加した。15分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム115 kg、炭酸ナトリウム100 kg、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液87.5 kgを添加した。更に15分間 $50^\circ\text{C}$ に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト150 kgを添加し、更に30分間 $50^\circ\text{C}$ に温度調節をかけながら攪拌して均質なスラリーを得た。

このスラリーをポンプで噴霧乾燥塔に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧力 $25\text{ kg/cm}^2$ で噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは、塔下部より温度が $222^\circ\text{C}$ で供給され、塔頂より $105^\circ\text{C}$ で排出された。つづいて、塔下より得られた粒子群を水分量5重量%となるまで流動層において $100^\circ\text{C}$ の熱風で乾燥した。得られた粒子群の粗粒を $1410\text{ }\mu\text{m}$ の篩で除去し、比較粒子群1を得た。該比較粒子群1の組成及び物性を表1に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した $0.01\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ の細孔容積は、 $0.43\text{ mL/g}$ であった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、85%の粒子から粒子径の $1/10$ 以上の径の気泡が放出されることが確認さ

れた。(尚、上記 85% の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は 6.2/10 であった。) また、比較粒子群 1 について陥没孔に関する解析を行なった結果、粒子の円相当直径に対して 2% 以上の円相当直径且つ 10% 以上の深さを有する穴が 1ヶ所以上存在する陥没粒子を 8% 含んでいた。また、該 8% の陥没粒子について求めた陥没孔の〔穴の円相当直径/該粒子の円相当直径〕×100 の平均は、10% であった。また、陥没孔の深さの平均は、該粒子の円相当直径に対して 65% であった。また、比較粒子群 1 を FT-IR/PAS、EDS にて解析したところ、粒子内部においてはゼオライトの比率が高く、粒子表面近傍においては水溶性物質であるポリマーや水溶性無機塩の比率が高い偏在性を有する粒子構造であることが確認された。

本発明の比較例となる比較粒子群 2 を、以下に記載する方法によって調製した。

ジャケットを具備したバッチニーダーを 50℃ に加温し、水 20.85 kg を加え、50 重量% のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 9 kg を添加した。15 分間攪拌した後に、硫酸ナトリウム 6.9 kg、炭酸ナトリウム 6 kg、40 重量% のポリアクリル酸ナトリウム水溶液 5.25 kg を添加した。更に 15 分間 50℃ に温度調節をかけながら攪拌した後に、ゼオライト 9 kg を添加し、更に 30 分間 50℃ に温度調節をかけながら攪拌した後、ジャケットの温度を 80℃ に昇温すると共にバッチニーダーの混合槽内を減圧して水分量が 5 重量% になるまで乾燥した。得られた粒子群の粗粒を 1000 μm の篩で除去し、比較粒子群 2 を得た。該比較粒子群 2 の組成及び物性を表 1 に示す。

尚、水銀ポロシメーターで測定した 0.01~4 μm の細孔容積は、0.19 mL/g であった。また、溶解挙動をデジタルマイクロスコープで観察した結果、8% の粒子から粒子径の 1/10 以上の径の気泡が放出されることが確認された。(尚、上記 8% の粒子から放出された気泡径/粒子径の平均値は 1.6/1

0であった。)また、比較粒子群2について陥没孔に関する解析を行なった結果、粒子の円相当直径に対して2%以上の円相当直径且つ10%以上の深さを有する穴が1ヶ所以上存在する陥没粒子は確認されなかった。また、比較粒子群2をFT-IR/PAS、EDSにて解析したところ、明確な偏在性は見られなかった。

本発明の比較例となる比較粒子群3として、炭酸ナトリウム粒子群(デンス灰:セントラル硝子(株)製)及び比較粒子群4として、過炭酸ナトリウム造粒物粒子群(KCPZ:日本パーオキサイド(株)製)及び比較粒子群5として、酵素造粒物粒子群(サビナーゼ18TタイプW:ノボノルディスク社製)を用いた。該比較粒子群3~5の組成及び物性を表1に示す。

表1

		洗剤添加用粒子群					比較粒子群				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
配合組成(重量%)	LAS-Na <sup>1)</sup>		5				15	15			
	ホリオキシエチレンアルキルエーテル <sup>2)</sup>				4						
	炭酸ナトリウム <sup>3)</sup>	23	22	23	22	23	20	20	100		
	硫酸ナトリウム <sup>4)</sup>	27	25	62	26	27	23	23			
	ホリアクリル酸ナトリウム <sup>5)</sup>	8	8	10	8	8	7	7			
	ゼオライト <sup>6)</sup>	37	35		35	37	30	30			
	水	5	5	5	5	5	5	5			
	過炭酸ナトリウム造粒物									100	
	酵素造粒物										100
物性	嵩密度(g/L)	570	540	475	575	760	465	780	1070	800	1150
	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	280	275	288	285	220	302	380	290	510	552
	5°C、60秒後の溶解率(%)	99	96	99	98	91	90	78	99	60	66
	細孔容積(mL/g)	0.4	0.44	0.5	0.38	0.21	0.43	0.19	0.05	0.12	0.04
	気泡発生率(%)	92	88	90	89	9	85	8	0	0	0
	陥没粒子率(%)	82	11	27	80	0	8	0	0	0	0
	偏在性	有り	有り	有り	有り	無し	有り	無し	無し	有り	有り

1):ネオベレックスF65(花王(株)製)

2):エマルゲン108KM、エチレンオキサイド平均付加モル数=8.5(花王(株)製)

3):デンス灰(セントラル硝子(株)製)

4):無水中性芒硝(四国化成(株)製)

5):平均分子量10000

6):ゼオライト4A型、平均粒径3.5 $\mu\text{m}$ (東ソー(株)製)



## 〔洗剤粒子群（b）の調製〕

洗剤粒子群 1 を、以下に記載する方法によって調製した。

表 2 記載の洗剤粒子群 1 の各原料のうち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル配合量の 50 重量%、結晶性珪酸塩配合量の全量及びゼオライト配合量の 50 重量%を除く成分を含む水分率 48%のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度 310 g/L の噴霧乾燥生地を得た。次に、この噴霧乾燥生地をハイスピードミキサー（深江工業（株）製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する）に投入し、ゼオライト配合量の 20 重量%及び結晶性珪酸塩の全量を加え、70℃に加温した配合量の残りの 50 重量%のポリオキシエチレンアルキルエーテルをスプレー添加して造粒操作を行い、更に造粒終了 60 秒前にゼオライト配合量の 20 重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。更に、該造粒物を 1410  $\mu\text{m}$  の目開きの篩で篩い分けし、1410  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子に残りのゼオライト 10 重量%を添加してフィッツミル（ホソカワミクロン（株）製、粉碎機）で 1410  $\mu\text{m}$  以下に粉碎した後、篩を通過した造粒物と混合することによって洗剤粒子群 1 を得た。

洗剤粒子群 2 を、以下に記載する方法によって調製した。

表 2 記載の洗剤粒子群 2 の各原料のうち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル配合量の 50 重量%、結晶性珪酸塩配合量の全量及びゼオライト配合量の 50 重量%を除く成分を含む水分率 48%のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度 302 g/L の噴霧乾燥生地を得た。次に、この噴霧乾燥生地をハイスピードミキサー（深江工業（株）製、攪拌転動造粒機、ジャケットを具備する）に投入し、ゼオライト配合量の 20 重量%及び結晶性珪酸塩の全量を加え、70℃に加温した配合量の残りの 50 重量%のポリオキシエチレンアルキルエーテルをスプレー添加して造粒操作を行い、更に造粒終了 60 秒前にゼオライト配合量の 20 重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。更に、該造粒物に対して洗剤粒子

群 1 と同様の処理を施すことにより洗剤粒子群 2 を得た。

洗剤粒子群 3 を、以下に記載する方法によって調製した。

ポリアクリル酸ナトリウム、PEG、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、石鹼、蛍光染料の全配合量及びゼオライト配合量の 50 重量%、炭酸ナトリウム配合量の 50 重量%を含む水分率 50 %のスラリーを噴霧乾燥し、嵩密度 460 g/L の噴霧乾燥生地を得た。得られた噴霧乾燥生地と非晶質アルミノ珪酸塩、結晶性珪酸塩の全配合量及び炭酸ナトリウム配合量の残りの 50 重量%をレディゲミキサーに投入し、攪拌を開始した。ジャケットには 40 °C の温水を流した。70 °C に加温したポリオキシエチレンアルキルエーテルの全配合量をスプレーで添加して造粒を行った。さらに、造粒終了 60 秒前にゼオライト配合量の 30 重量%を加えて表面処理することによって造粒物を得た。得られた造粒物を 1410  $\mu\text{m}$  の目開きの篩で篩い分けし、粒子径 1410  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子にゼオライト配合量の 20 重量%を加えてパルベライザー（ホソカワミクロン（株）製、粉碎機）で粉碎した後に篩通過物と混合することによって洗剤粒子群 3 を得た。

表 2

		洗剤粒子群		
		1	2	3
配合組成 (重量%)	LAS-Na <sup>1)</sup>	23	25.6	
	AS-Na <sup>7)</sup>	7	7.8	
	ホリオキシエチレンアルキルエーテル <sup>2)</sup>	4	4.4	20
	石鹼 <sup>8)</sup>	3	3.3	5
	PEG <sup>9)</sup>	2	2.2	2
	1号珪酸ナトリウム <sup>10)</sup>	10	11.1	
	結晶性珪酸塩 <sup>11)</sup>	5	5.6	24
	ゼオライト <sup>6)</sup>	25	23.7	18
	非晶質アルミノシリケート <sup>12)</sup>			10
	炭酸ナトリウム <sup>3)</sup>	9	7.4	10
	硫酸ナトリウム <sup>4)</sup>	3	0.3	3
	亜硫酸ナトリウム <sup>13)</sup>	0.5	0.6	0.5
	ポリアクリル酸ナトリウム <sup>5)</sup>	3	2.4	5
	蛍光染料 <sup>14)</sup>	0.5	0.6	0.5
	水	5	5	2
物性	嵩密度(g/L)	785	776	820
	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	394	412	355

1)～6)は表-1と同じ

7): 炭素数12～18のアルキル硫酸エステル

8): 牛脂(炭素数14～18)脂肪酸ナトリウム

9): ポリエチレングリコール(平均分子量10000)

10): 1号珪酸ナトリウム(東曹産業(株)製、固形分44重量%)

11): SKS-6(クラリアントクヤマ社製、平均粒径120 $\mu\text{m}$ )をローラーミルで粉砕したもの(平均粒径8 $\mu\text{m}$ )

12): 特開平9-132794号の調製例2に記載のもの(平均粒径8 $\mu\text{m}$ )

13): 亜硫酸ソーダ(三井東圧(株)製)

14): チノパールCBS-XとチノパールAMS-GX

(チバスペシャルティケミカルス社製)を1/1の重量比で配合したもの

つづいて、本発明の洗剤添加用粒子群 1～5 及び比較粒子群 1～5 それぞれと洗剤粒子群 1～3 それぞれとを重量比で 5/95、10/90、30/70 として V 型混合機で 5 分間乾式混合することによって本発明の複合洗剤粒子群及び比較例としての複合洗剤粒子群を得た。

さらに、上記洗剤粒子群 1～3 及び上記の複合洗剤粒子群 99 重量部に対して 1 重量部の酵素造粒物（セルラーゼ（花王（株）製、「KAC500」）0.4 重量部、プロテアーゼ（ノボノルディスク社製、「サビナーゼ 12.0 T-W」）0.3 重量部、リパーゼ（ノボノルディスク社製、「リポラーゼ 100 T」）0.3 重量部含有）を追加添加して 5 分間 V 型混合機で乾式混合することによって本発明の粒状洗剤組成物及び比較例としての粒状洗剤組成物を得た。

上記で得られた粒状洗剤組成物についてドラム式洗濯機のディスペンサーにおける分配性を以下の方法によって評価した。

#### 〔ディスペンサーにおける分配性評価〕

シャープ（株）製、ドラム式洗濯機「ES-E60」の乾いた洗剤投入ケースに粒状洗剤組成物を 20 g 置き、ドラムを空の状態として 20℃の水道水を注水した。注水終了後に洗剤投入ケース中に残留した粒状洗剤組成物を回収し、105℃で 4 時間乾燥した後の重量を測定し、残留率を下記の式（4）より算出した。

$$\text{残留率 (\%)} = 100 \times (\text{残留物の乾燥重量 (g)}) / 20 \text{ (g)} \quad (4)$$

本発明の洗剤添加用粒子群が混合された粒状洗剤組成物及びその比較例についての評価結果（残留率）を表 3 に記載する。

表 3

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群)/洗剤粒子群=0/100(重量比)

	比較例
洗剤粒子群1	53%
洗剤粒子群2	58%
洗剤粒子群3	62%

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群)/洗剤粒子群=5/95(重量比)

	実施例 添加用 粒子群1	実施例 添加用 粒子群2	実施例 添加用 粒子群3	実施例 添加用 粒子群4	実施例 添加用 粒子群5
洗剤粒子群1	2%	8%	0%	7%	18%
洗剤粒子群2	3%	6%	0%	5%	14%
洗剤粒子群3	3%	6%	0%	9%	17%

	比較例 比較 粒子群1	比較例 比較 粒子群2	比較例 比較 粒子群3	比較例 比較 粒子群4	比較例 比較 粒子群5
洗剤粒子群1	46%	53%	64%	66%	56%
洗剤粒子群2	41%	56%	60%	62%	57%
洗剤粒子群3	47%	61%	63%	70%	62%

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群)/洗剤粒子群=10/90(重量比)

	実施例 添加用 粒子群1	実施例 添加用 粒子群2	実施例 添加用 粒子群3	実施例 添加用 粒子群4	実施例 添加用 粒子群5
洗剤粒子群1	0%	2%	0%	1%	9%
洗剤粒子群2	0%	1%	0%	0%	10%
洗剤粒子群3	0%	2%	0%	3%	6%

	比較例 比較 粒子群1	比較例 比較 粒子群2	比較例 比較 粒子群3	比較例 比較 粒子群4	比較例 比較 粒子群5
洗剤粒子群1	39%	50%	68%	68%	58%
洗剤粒子群2	40%	52%	61%	67%	58%
洗剤粒子群3	44%	55%	66%	69%	60%

(洗剤添加用粒子群又は比較粒子群)/洗剤粒子群=30/70(重量比)

	実施例 添加用 粒子群1	実施例 添加用 粒子群2	実施例 添加用 粒子群3	実施例 添加用 粒子群4	実施例 添加用 粒子群5
洗剤粒子群1	0%	0%	0%	0%	2%
洗剤粒子群2	0%	0%	0%	0%	0%
洗剤粒子群3	0%	0%	0%	0%	2%

	比較例 比較 粒子群1	比較例 比較 粒子群2	比較例 比較 粒子群3	比較例 比較 粒子群4	比較例 比較 粒子群5
洗剤粒子群1	32%	49%	55%	62%	53%
洗剤粒子群2	29%	47%	63%	65%	55%
洗剤粒子群3	27%	50%	67%	63%	56%

表 3 の結果より、本発明の洗剤添加粒子群が混合された粒状洗剤組成物は、比較例に比べて、いずれも格段に優れた分配性を有していることがわかる。

また、洗剤添加用粒子群 1 と洗剤粒子群 1 とを重量比で 5 / 95、10 / 90、30 / 70 として V 型混合機で 5 分間乾式混合することによって得た複合洗剤粒子群について輸送による分級試験を行ったところ、洗剤添加用粒子群の分級は見られなかった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の洗剤添加用粒子群は、該洗剤粒子を混合してなる粒状洗剤組成物の流水に対する分配性を高める効果を有し、粒状洗剤組成物をドラム式洗濯機等の洗濯機に付属したディスペンサーを使用して投入した場合に、粒状洗剤組成物が洗濯槽内に良好に分配すると共にディスペンサーに凝集体となって残留するトラブルが改善される。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲のものが多数存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのような全ての変更は、以下の請求の範囲の技術範囲内に含まれる。

## 請求の範囲

1. 2種類以上の水溶性物質30～100重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が150～600 $\mu$ mであり、嵩密度が300～1000g/Lであり、且つ5℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩（目開き74 $\mu$ m）に供した場合、式（1）で算出される該粒子群の溶解率が90%以上である洗剤添加用粒子群（a）と、

平均粒径が150～600 $\mu$ mであり、嵩密度が500～1000g/Lであり、界面活性剤を10～50重量%含有する洗剤粒子群（b）を乾式混合してなる複合洗剤粒子群。

攪拌条件：1Lの硬水（71.2mgCaCO<sub>3</sub>/L、Ca/Mgのモル比7/3）に該粒子群1gを投入し、1Lビーカー（内径105mm）内で攪拌子（長さ35mm、直径8mm）にて攪拌、回転数800rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100 \quad (1)$$

S：洗剤添加用粒子群の投入重量（g）

T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量（g）

2. 洗剤添加用粒子群（a）が、水銀圧入法によって測定される0.01～4 $\mu$ mの細孔容積を0.2mL/g以上1.2mL/g以下有するものである請求項1記載の複合洗剤粒子群。

3. 洗剤添加用粒子群（a）が、水に溶解する過程において粒子径の1/10以上の気泡を粒子内部から放出し得る粒子を含有してなるものである請求項1又

は2記載の複合洗剤粒子群。

4. 洗剤添加用粒子群(a)が、粒子内部に中空部を有し、且つ粒子の表面が開口して内部の中空部と通じた形状を有する粒子を含有してなるものである請求項1～3いずれか記載の複合洗剤粒子群。

5. 洗剤添加用粒子群(a)が、その構造において内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有する粒子を含有してなるものである請求項1～4いずれか記載の複合洗剤粒子群。

6. 洗剤添加用粒子群(a)が、水溶性物質を含有し、更に界面活性剤及び／又は水不溶性物質を含有してもよい水溶液又は懸濁液を噴霧乾燥する工程によって得られるものである請求項1～5いずれか記載の複合洗剤粒子群。

7. 洗剤添加用粒子群(a)が、水溶性物質として水溶性ポリマーを含有してなるものである請求項1～6いずれか記載の複合洗剤粒子群。

8. 請求項1～7いずれか記載の複合洗剤粒子群を50～100重量%含有してなる粒状洗剤組成物。

9. 2種類以上の水溶性物質30～100重量%を含有し、更に界面活性剤10重量%未満及び／又は水不溶性物質70重量%以下を含有してもよい洗剤添加用粒子群であって、その平均粒径が150～600 $\mu$ mであり、嵩密度が300～1000g/Lであり、かつ5℃の水に該粒子群を投入し以下に示す攪拌条件にて60秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩(目開き74 $\mu$ m)に供した場合、式(1)で算出される該粒子群の溶解率が90%以上である洗剤添



加用粒子群 (a)。

攪拌条件：1 L の硬水 (71.2 mg CaCO<sub>3</sub> / L、Ca / Mg のモル比 7 / 3) に該粒子群 1 g を投入し、1 L ビーカー (内径 105 mm) 内で攪拌子 (長さ 35 mm、直径 8 mm) にて攪拌、回転数 800 rpm

$$\text{溶解率 (\%)} = \{1 - (T / S)\} \times 100 \quad (1)$$

S : 洗剤添加用粒子群の投入重量 (g)

T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤添加用粒子群の溶残物の乾燥重量 (g)

10. 洗剤添加用粒子群 (a) が、水銀圧入法によって測定される 0.01 ~ 4 μm の細孔容積を 0.2 mL / g 以上 1.2 mL / g 以下有するものである請求項 9 記載の洗剤添加用粒子群。

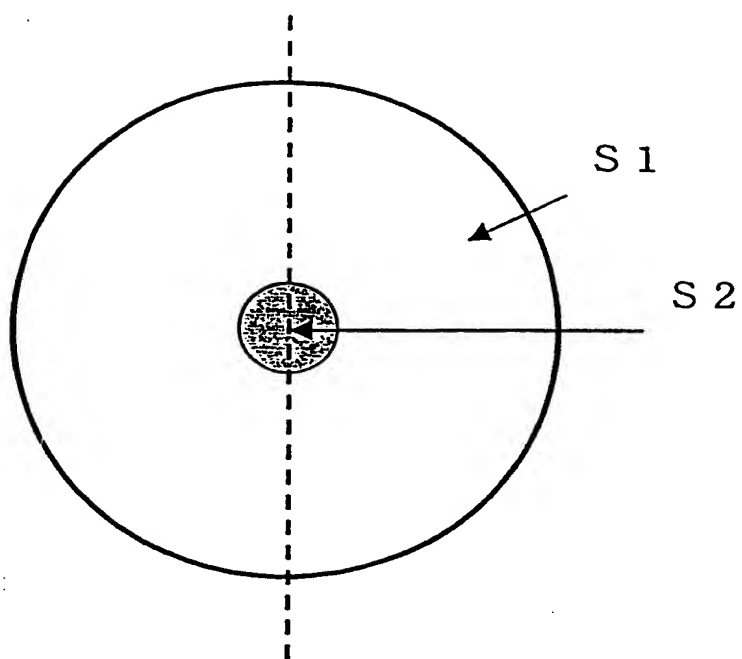
11. 洗剤添加用粒子群 (a) が、水に溶解する過程において粒子径の 1 / 10 以上の気泡を粒子内部から放出し得る粒子を含有してなる請求項 9 又は 10 記載の洗剤添加用粒子群。

12. 洗剤添加用粒子群 (a) が、粒子内部に中空部を有し、且つ粒子の表面が開口して内部の中空部と通じた形状を有する粒子を含有してなる請求項 9 ~ 11 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。

13. 洗剤添加用粒子群 (a) が、その構造において内部と表面近傍の組成が異なる偏在性を有する粒子を含有してなる請求項 9 ~ 12 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。

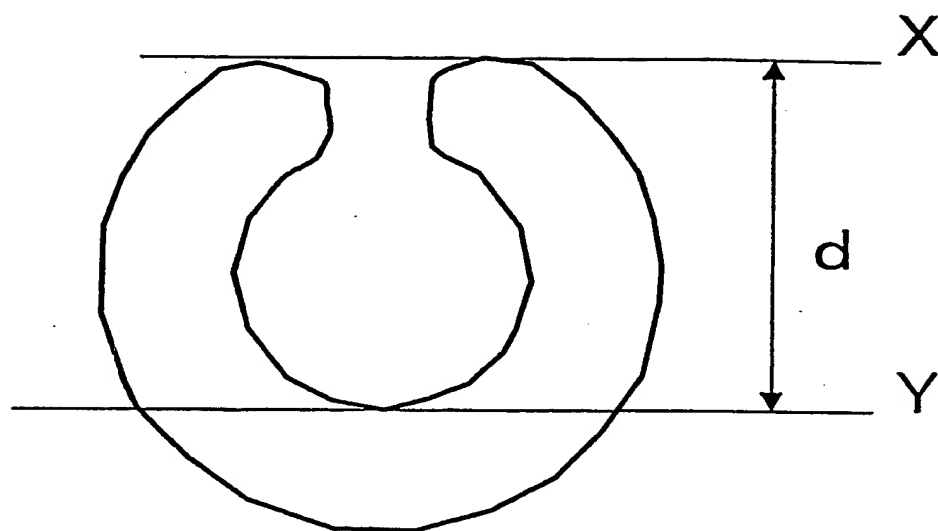
14. 洗剤添加用粒子群 (a) が、水溶性物質を含有し、更に界面活性剤及び／又は水不溶性物質を含有してもよい水溶液又は懸濁液を噴霧乾燥する工程によって得られる請求項 9 ～ 13 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。

15. 洗剤添加用粒子群 (a) が、水溶性物質として水溶性ポリマーを含有してなる請求項 9 ～ 14 いずれか記載の洗剤添加用粒子群。



第 1 図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



第 2 図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03857

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (DIALOG)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO, 99/29830, A1 (Kao Corporation), 17 June, 1999 (17.06.99), Whole document; especially claims; page 15, line 7; examples & EP, 969082, A1 & AU, 9915055, B	9-15
P, A	WO, 2000/23560, A1 (Kao Corporation), 27 April, 2000 (27.04.00), Whole document; especially, claims; pages 19-20; page 25, line 19 to page 26, line 4; examples & JP, 2000-186300, A	9-15
A	EP, 342043, A1 (Procter & Gamble Co.), 15 November, 1989 (15.11.89), & JP, 2-64199, A1 & US, 5009804, A & CA, 1326623, A1	1-15
A	EP, 466485, A1 (Unilever NV.), 15 January, 1992 (15.01.92), & JP, 4-339899, A & AU, 9180304, B & CA, 2046483, A1 & US, 5225100, A	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 20 September, 2000 (20.09.00)		Date of mailing of the international search report 03 October, 2000 (03.10.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03857

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, 2097419, A (Colgate Palmolive Co.), 03 November, 1982 (03.11.82.), & FR, 2500475, A1 & DE, 3206265, A1 & JP, 57-159898, A & CA, 1188953, A1	9-15
A	WO, 94/16052, A1 (Unilever NV.), 21 July, 1994 (21.07.94), & AU, 9458142, B & EP, 678119, A1 & JP, 8-505177, A	9-15
A	EP, 168102, A1 (Unilever NV.), 15 January, 1986 (15.01.86), & DE, 3424987, A1 & AU, 8544538, A1 & JP, 61-26698, A & US, 4639326, A & CA, 1236368, A1	9-15
A	JP, 55-48300, A (Mizusawa Kagaku Kogyo K.K.), 05 April, 1980, (05.04.80) (Family: none)	9-15
A	WO, 92/06167, A1 (Henkel KGAA), 16 April, 1992 (16.04.92), & DE, 4031910, A1 & EP, 552193, A1 & JP, 6-501723, A	9-15



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C11D17/06, C11D3/04, C11D3/37, C11D11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG))

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	WO, 99/29830, A1 (KAO CORP) 17. JUN. 1999 (17. 06. 99) WHOLE DOCUMENT; ESPECILALLY CLAIMS, P. 15 LINE 7, EXAMPLES & EP, 969082, A1 & AU, 9915055, B	9-15
P, A	WO, 2000/23560, A1 (KAO CORP) 27. APR. 2000 (27. 04. 00) WHOLE DOCUMENT; ESPECIALLY CLAIMS, P. 19-20, P. 25 LINE 19 -P. 26 LINE 4, EXAMPLES & JP, 2000-186300, A	9-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 09. 00

国際調査報告の発送日

03.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大久保元浩

印

4 V

8828

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 342043, A1 (PROCTER & GAMBLE CO) 15. NOV. 1989 (15. 11. 89) & JP, 2-64199, A & US, 5009804, A & CA, 1326623, A1	1-15
A	EP, 466485, A1 (UNILEVER NV) 15. JAN. 1992 (15. 01. 92) & JP, 4-339899, A & AU, 9180304, B & CA, 2046483, A1 & US, 5225100, A	1-15
A	GB, 2097419, A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. NOV. 1982 (03. 11. 82) & FR, 2500475, A1 & DE, 3206265, A1 & JP, 57-159898, A & CA, 1188953, A1	9-15
A	WO, 94/16052, A1 (UNILEVER NV) 21. JUL. 1994 (21. 07. 94) & AU, 9458142, B & EP, 678119, A1 & JP, 8-505177, A	9-15
A	EP, 168102, A1 (UNILEVER NV) 15. JAN. 1986 (15. 01. 86) & DE, 3424987, A1 & AU, 8544538, A1 & JP, 61-26698, A & US, 4639326, A & CA, 1236368, A1	9-15
A	JP, 55-48300, A (水澤化学工業株式会社) 5. APR. 1980 (05. 04. 80) (ファミリーなし)	9-15
A	WO, 92/06167, A1 (HENKEL KGAA) 16. APR. 1992 (16. 04. 92) & DE, 4031910, A1 & EP, 552193, A1 & JP, 6-501723, A	9-15